

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 7 月 4 日 (04.07.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/051542 A1

(51) 国際特許分類: B01J 23/28, 23/30,
27/057, C07C 45/35, 47/22, 51/215, 57/05

純将 (SEO, Yoshimasa) [JP/JP]; 〒757-0002 山口県厚
狭郡山陽町大字郡2959-1 Yamaguchi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/11180

(74) 代理人: 佐伯 憲生 (SAEKI, Norio); 〒103-0027 東京都
中央区日本橋三丁目15番2号高愛ビル9階 Tokyo
(JP).

(22) 国際出願日: 2001 年 12 月 20 日 (20.12.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2000-391078

2000 年 12 月 22 日 (22.12.2000) JP
特願 2001-94513 2001 年 3 月 29 日 (29.03.2001) JP
特願 2001-108122 2001 年 4 月 6 日 (06.04.2001) JP

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特
許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本化薬
株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA)
[JP/JP]; 〒102-8172 東京都千代田区富士見一丁目
11番2号 Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小林 智明
(KOBAYASHI, Tomoaki) [JP/JP]; 〒757-0002 山口県厚
狭郡山陽町大字郡1329-1 Yamaguchi (JP). 瀬尾

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ALKANE OXIDATION CATALYST, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND PROCESS FOR PRODUCING
OXYGEN-CONTAINING UNSATURATED COMPOUND

(54) 発明の名称: アルカン酸化触媒、その製法及び不飽和酸素含有化合物の製造法

(57) Abstract: A catalyst for producing an oxygen-containing unsaturated compound from an alkane, characterized by comprising molybdenum, vanadium, titanium, and either antimony or tellurium as essential active elements. The catalyst is preferably represented by the following formula (1) or (2). $Mo_{1.0}V_aTi_bX_cY_dO_e$ (1) $Mo_{1.0}V_aTi_bX_cY_dZ_fO_e$ (2) (In the formulae (1) and (2), X represents antimony or tellurium; Y represents niobium, tungsten, or zirconium; Z represents lithium, sodium, potassium, rubidium, cesium, magnesium, calcium, or strontium; a, b, c, d, e, and f, indicating the atomic proportions of the respective elements, satisfy $0 < a < 0.7$, $0 < b < 0.3$, $0 < c < 0.7$, $0 \leq d < 0.3$, and $0 < f < 0.1$; and e is a number determined by the oxidized states of the other elements.) The catalyst has high activity. It is especially suitable for use in the production of (meth)acrolein or (meth)acrylic acid from the corresponding alkane through vapor-phase catalytic oxidation.

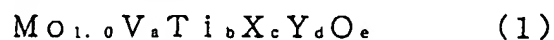
[続葉有]

WO 02/051542 A1



(57) 要約:

本発明は、アルカンから不飽和酸素含有化合物を製造するため触媒を提供するものであり、該本発明の触媒は、Mo、V、Ti及びSb又はTeを必須の活性成分元素とすることを特徴とする触媒であり、好ましくは、下記式(1)又は(2)



(式(1)、(2)中XはSb又はTe、YはNb、W又はZr、ZはLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca又はSrを表す。a、b、c、d、e、fは各元素の原子比を表し、 $0 < a < 0.7$ 、 $0 < b < 0.3$ 、 $0 < c < 0.7$ 、 $0 \leq d < 0.3$ 、 $0 < f < 0.1$ 、eは他の元素の酸化状態により定まる数である。)で表される触媒であり、該本発明の触媒は高い活性を有し、特に気相接触酸化反応による対応するアルカンからの(メタ)アクロレイン又は(メタ)アクリル酸の製造に適するものである。

明 細 書

アルカン酸化触媒、その製法及び不飽和酸素含有化合物の製造法

技術分野

本発明はアルカンから不飽和酸素含有化合物を製造する触媒に関する。特にプロパン又はイソブタンを気相接触酸化することにより、各々アクロレイン、アクリル酸及びメタクロレイン、メタクリル酸を製造するのに好適な触媒に関する。

技術背景

アクロレイン、アクリル酸やメタクロレイン、メタクリル酸等の不飽和アルデヒド又は不飽和カルボン酸のような不飽和酸素含有化合物は、一般的にプロピレン、イソブチレンを原料とし酸化触媒の存在下、気相接触酸化して製造されている。ところが、近年プロピレン、イソブチレンより安価なプロパン、イソブタン等のアルカンを原料に不飽和酸素含有化合物を効率よく製造する方法への関心が高まり、これらのプロセスに使用するための触媒が種々提案されている。

例えば、特開平6-279351号公報、特開平10-36311号公報、特開2000-143244号公報にはMoVTe系触媒が、特開平9-316023号公報、特開平10-045664号公報、特開平10-118491号公報、特開平10-120617号公報、特開平10-137585号公報、特開平11-285637号公報、特開2000-51693号公報にはMoVSb系触媒が開示されている。

上記MoVTe系触媒では、高収率で目的生成物であるアクリル酸を得ているものの、蒸散しやすいTeを必須成分としているため、高温で触媒を使用すると触媒の活性劣化が生じやすい。

また、MoVSb系触媒は、触媒製造時に分子状酸素や過酸化水素の添加等を行い、アクリル酸の収率向上を図っているが、公報に開示されている反応温度は380℃以上と高く、十分な触媒活性が得られないという問題点があり、ランニングコスト、触媒寿命の点からしてもさらなる高活性化が必要とされている。

このようにアルカンから不飽和酸素含有化合物を高収率で得ることを目的に種々の触媒が提案されているものの、商業運転可能なレベルには達していない。

商業運転を可能とするために使用される触媒は、適切なアルカン転化率で良好なアクリル酸選択率を有し、最終的に十分なアクリル酸収率を与えるものでなければならず、また長期に渡って安定な性能を保持することが要求される。

発明の開示

本発明者等は、アルカン例えばC₃ないしC₈のアルカン、より具体的にはプロパン、イソブタン等のC₃ないしC₄のアルカンから不飽和酸素含有化合物、例えば α 、 β -不飽和アルデヒド又は/及び不飽和カルボン酸、より具体的には(メタ)アクロレイン又は/及び(メタ)アクリル酸等を製造するための触媒について種々検討した結果、モリブデン、バナジウム、チタン及び特定の金属からなる複合酸化物を含有する触媒の存在下で、目的とする不飽和酸素含有化合物をより低い反応温度で製造できることを見だし、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は

(1) Mo、V、Ti及びSb又はTeを必須の活性成分元素とするアルカンから不飽和酸素含有化合物を製造するための触媒、

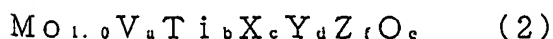
(2) 上記(1)項に記載の活性成分元素に加えて、更にLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca及びSrからなる群から選ばれた少なくとも1種類の元素を活性成分元素とする上記(1)項記載の触媒、

(3) 下記一般式(1)



(式中XはSb及びTeからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を表し、YはNb、W及びZrからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を表す。a、b、c、d、eは各元素の原子比を表し、 $0 < a < 0.7$ 、 $0 < b < 0.3$ 、 $0 < c < 0.7$ 、 $0 \leq d < 0.3$ 、eは他の元素の酸化状態により定まる数である。)で表される上記(1)項記載の触媒、

(4) 下記一般式(2)



(式(2)中X、Y、a、b、c、dおよびeは式(1)におけるのと同じ意味を表す。また、ZはLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca及びSrからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を表す。fはZの原子比を表し、 $0 < f < 1$ である。)

で表される上記(2)項記載の触媒、

(5) 触媒を構成する元素(活性成分元素)を含有する原料化合物と水を混合し、スラリー液とする工程及び該スラリー液を加温及び加圧処理する工程を含むことを特徴とする上記(1)又は(2)項記載の触媒の製法、

(6) 加温及び加圧処理して得られた生成物を、酸素ガスの存在下で行われる第一の焼成処理工程と不活性ガスの存在下で行われる第二の焼成処理工程を含む焼成処理に付することを特徴とする上記(5)項記載の製法、

(7) 第一の焼成処理と第二の焼成処理における温度差が $150 \sim 400^{\circ}\text{C}$ である上記(6)項記載の製法、

(8) 第一の焼成処理の処理温度が $250 \sim 350^{\circ}\text{C}$ であり、第二の焼成処理の処理温度が $500 \sim 650^{\circ}\text{C}$ である上記(5)項記載の製法、

(9) プロパンからアクロレイン及び／又はアクリル酸を製造するための上記(1)又は(2)項に記載の触媒、

(10) Mo、V、Ti及びSb又はTeを必須の活性成分元素とし、針状結晶を有する複合酸化物触媒、

(11) 上記(1)項、(2)項又は(3)項に記載の触媒を使用することを特徴とするアルカンの気相接触酸化反応による不飽和酸素含有化合物の製造法、に関する。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の触媒は、Mo、V、Ti及びSb又はTe(以下、元素A群という)を必須の活性成分元素とする複合酸化物からなり、その他の活性成分元素を含んでもよい。その他の活性成分元素は特に制限はない。必須の活性成分のSb又はTeは通常いずれか一方であるが、両者を含んでもよい。Sbを含む場合、得ら

れる触媒の比表面積は、含まない場合に比べて大きくなる傾向があり、この比表面積の増大は触媒の高活性化（高転化率）に寄与する。他方、T eを触媒の構成元素として含む場合、触媒の比表面積はそれ程増大しないが、得られる触媒はS bを含む場合に比べ、やや高めの反応温度において高活性であり、高転化率、高選択率でアクリル酸などの目的化合物が得られる。但し、上述したようにT eは蒸散しやすいため触媒の活性劣化に注意が必要である。

本発明の好ましい実施態様1つは、元素A群と共に更にL i、N a、K、R b、C s、M g、C a及びS rからなる群（以下、元素B群という）から選ばれた少なくとも1種の元素を含有する触媒である。これらの元素B群の元素の中では、K及びR bが好ましく、Kがより好ましい。この元素B群の元素を含む触媒はこれに含まない元素A群だけの触媒に比べてより高いアクリル酸の選択率を示す。

本発明の触媒の製造方法は特に制限はなく、例えば、触媒を構成する元素を単独又は複数含有する原料化合物（以下原料化合物という）を水と混合し、スラリー液とした後、これを乾燥、必要により焼成する方法で製造することができる。この場合の焼成温度は通常300～900℃、焼成時間は通常1～30時間である。本発明の触媒のより好ましい製造方法は後記するように、上記方法でスラリー液を製造した後、加温及び加圧処理を施し、その後乾燥工程に付する方法である。

本発明の触媒の製造に使用する原料化合物としては、空气中で焼成することにより酸化物に分解できるものであれば特に制限はない。

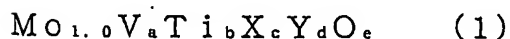
元素A群の原料化合物としては、例えばモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン、モリブデン酸、モリブデン酸ナトリウム等のモリブデンを含有する化合物、酸化バナジウム、バナジン酸アンモニウム、オキソ硫酸バナジル等のバナジウムを含有する化合物、酸化チタン、蓚酸チタンアンモニウム、硫酸チタン等のチタンを含有する化合物、三酸化アンチモン、硫酸アンチモン、酢酸アンチモン等のアンチモンを含有する化合物、二酸化テルル、テルル酸等のテルルを含有する化合物がそれぞれ挙げられる。

また、元素B群の原料化合物としては、元素B群の酸化物、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩又は水酸化物等が挙げられる。具体的には、酸化リチウ

ム、塩化リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム、水酸化リチウム、酸化ナトリウム、塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム、酸化カリウム、塩化カリウム、硝酸カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、酢酸カリウム、水酸化カリウム、炭酸ルビジウム、硝酸ルビジウム、酸化ルビジウム、水酸化ルビジウム、炭酸セシウム、硝酸セシウム、酢酸セシウム、酸化セシウム、水酸化セシウム、炭酸カルシウム、炭酸水素カルシウム、硝酸カルシウム、酢酸カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、酢酸ストロンチウム、酸化ストロンチウム、水酸化ストロンチウム等が挙げられる。

また、本発明の触媒は、上記の元素A群及びB群以外に他の活性成分元素を含有するが、他の活性成分元素としては、Nb、W及びZrからなる群（以下、元素C群という）から選ばれる1種以上が好ましい。これら任意成分の原料化合物としては、任意成分元素の酸化物、塩化物、硫酸塩、硝酸塩等が挙げられる。具体的には、ニオブの原料化合物としては、ニオブ酸、酸化ニオブ、遷移水素ニオブ等が、タングステンの原料化合物としては、パラタングステン酸アンモニウム、タングステン酸、酸化タングステン等が、また、ジルコニウムの原料化合物としては、酸化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム等がそれぞれ挙げられる。また、前記化合物としてアンモニウム塩を使用する場合、触媒にアンモニウム基が残留しないよう適宜調製条件を決定するのが好ましい。

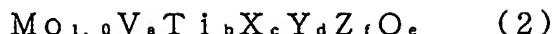
本発明の触媒を構成する複合酸化物において、その組成は元素A群を含有する限り任意であるが、元素A群と元素C群の組み合わせにおいては、下記式（1）で示される組成が好ましい。



（式中XはNb及びTeなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を表し、YはNb、W及びZrから選ばれた少なくとも1種の元素を表す。a、b、c、d、eは各元素の原子比を表し、 $0 < a < 0.7$ 、 $0 < b < 0.3$ 、好ましくは $0.005 < b < 0.1$ 、 $0 < c < 0.7$ 、 $0 \leq d < 0.3$ 、好ましくは $0 \leq d < 0.1$ 、eは他の元素の酸化状態により定まる数である。）

また、該複合酸化物が元素B群を含有する場合、下記式（2）で表される組成

が好ましい。



(式(2)中X、Y、a、b、c、dおよびeは式(1)におけるのと同じ意味を表す。また、ZはLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca及びSrからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を表す。fはZの原子比を表し、 $0 < f < 0.1$ 、好ましくは $0.005 < f < 0.1$ である。)

前記したように、本発明の触媒は、活性成分元素を含有する化合物を水と混合し、スラリー状にしてこれを乾燥する工程を経て得ることができ、好ましくは該乾燥前にスラリー液を加温、加圧処理する工程を入れた水熱合成法で調製される。

該水熱合成法を経て得られた粉末につき、電子顕微鏡で観察するとその外形は針状結晶である。水熱合成法を経ない場合このような結晶形態は電子顕微鏡では通常観察されないことから、水熱合成により生成するものと考えられる。

水熱合成は、通常原料化合物、例えば前記例示化合物を常温～100℃で水に溶解又は分散して得たスラリー液をオートクレーブに仕込んで行う。この際の水の使用量は、スラリー液を調製できれば特に制限はないが、通常原料化合物1質量部に対して0.5～20質量部程度、好ましくは1～10質量部程度、更に好ましくは1～6質量部程度である。

水熱合成は通常の水熱反応処理で有れば特に制限はなく、上記スラリー液をオートクレーブ中で100℃より高い温度に加熱して水熱反応処理すれば良い。反応は、空気中で行うこともできるが、反応開始前にオートクレーブ内を空気の代わりにその一部あるいは全量を窒素、ヘリウム等の不活性ガスで置換して行うのが好ましい。水熱合成の反応温度は通常110℃以上、好ましくは130℃以上、より好ましくは140℃以上であり、そして、通常400℃以下、好ましくは300℃以下、更に好ましくは、250℃以下であり、反応時間は通常1～100時間である。

オートクレーブ内圧力は通常飽和蒸気圧であるが、場合により該蒸気圧以上の加圧下に行ってもよく、また水熱合成中攪拌を行っても良い。

水熱合成終了後の反応液は冷却した後、生成した固体物質を分離乾燥する。該生成物の分離は固液分離ができればいずれの方法も使用可能である。好ましい方

法はろ過、水洗後乾燥する方法である。

こうして得られた生成物をそのまま本発明の触媒として使用することも可能であるが、該生成物を焼成処理して本発明の触媒とするのが好ましい。焼成処理は、空气中で300～900℃、1～30時間の範囲で一段階で行うこともできるが、下記するように雰囲気異なる二段階に分けて行うのが好ましい。この際の第一の焼成処理と第二の焼成処理の温度差は、150℃以上あるのが好ましく、より好ましく200℃以上であり、且つ500℃以下が好ましく、より好ましくは400℃以下である。

第一の焼成処理は、酸素ガスの存在下（例えば空气中）で、200℃以上、400℃以下、好ましくは250～350℃で0.5～12時間行い、第二の焼成処理は窒素、ヘリウム等不活性ガス中で400℃以上、700℃以下、好ましくは500～650℃で0.5～10時間行う。

2回に分けて実施する焼成処理において、焼成温度、時間が上記範囲からはずれると触媒性能は低下する場合がある。特に不飽和酸素含有化合物の選択性が低下するので好ましくない。

焼成処理後に得られた複合金属酸化物は、そのまま本発明の触媒とすることができ、その使用形態によっては粉碎して使用することが好ましい場合がある。

このようにして得られた本発明の触媒は比表面積が1～50 m²/gの針状結晶物質である。

本発明の触媒は、Mo、V及びSb又はTeと共に、その構成元素としてTiを含むことにより、高活性が得られるものと推定される。また、本発明の触媒を調製する際に、水熱合成や二段階焼成を行う場合には、これらの工程を経ないものに比して、触媒活性等の面で、より好ましい効果が達成されることから、これらの工程と上記構成元素との組み合わせにより、よりよい効果が達成されるものと推定される。

また、本発明の触媒が元素B群から選ばれる1種以上を含有する場合、元素B群除く触媒を構成する元素を含有する化合物につき、上記に準じて水熱合成工程及び焼成工程に供して得られた焼成粉末を元素B群を含んだ溶液（通常は元素B群含有化合物の水溶液又はその水分散体）に分散し、ろ過、洗浄、乾燥を行って

本発明の触媒を得ることもできる。尚、乾燥後の触媒は焼成を行ってもよい。

こうして得られた本発明の触媒は、プロパン又はイソブタン等のアルカン（好ましくはC₃～C₈のアルカン、より好ましくはC₃～C₄のアルカン）から気相接触酸化によるアクロレイン、アクリル酸又はメタクロレイン、メタクリル酸等の不飽和酸素含有化合物の製造に好適に使用でき、プロパンからアクロレイン、アクリル酸を製造するのに最も好適に使用できる。尚、本発明において不飽和酸素含有化合物とはカルボニル基を含む化合物を意味し、好ましくはエチレン性不飽和結合及びカルボニル基の両者を有する化合物である。（メタ）アクロレイン及び／又は（メタ）アクリル酸を目的化合物とする場合、目的化合物以外の生成ガスはプロピレンや酢酸であり、前者は選択率が10～30％程度の割合で生成することもあるが、例えば後工程でプロピレンの気相接触酸化用触媒を用いれば該副生プロピレンから目的とするアクロレインやアクリル酸を得ることができる。

気相接触酸化反応における原料ガス組成比（モル比）は特に限定されないが、アルカン：酸素：水蒸気：希釈ガス＝1：0.1～10：0～70：0～20、好ましくは1：0.5～3.0：3.0～20：0～10で実施するのが好ましい。ここで、希釈ガスとしては、窒素、炭酸ガス等が好ましい。

気相接触酸化反応は加圧下または減圧下で実施しても良いが、一般的には大気圧付近の圧力で実施するのが好ましい。反応温度は通常250～450℃、好ましくは280～420℃、より好ましくは300～380℃である。

原料ガスの供給量は空間速度（SV）にして通常100～100000hr⁻¹、好ましくは400～30000hr⁻¹である。

本発明の触媒は固定床、流動床、移動床等のいずれの反応様式にも適用できる。

尚、固定床反応器には、シリカ、アルミナ、シリコンカーバイド等の球状担体に触媒粉末を担持成型した被覆触媒、触媒粉末を打錠成型等の成型機で成型した成型触媒の使用が有利となる。また、流動床、移動床反応器には、耐摩耗性を向上させるためにさらにシリカ成分等の反応に不活性な物質を添加して調製した数十ミクロン程度の均一な複合金属酸化物粒子触媒の使用が有利となる。

また、本発明の触媒は、目的の不飽和酸素含有化合物への選択性を高めに保つ

ためにアルカン転化率を抑えて反応を行いながら、反応生成物を分離した後、再度未反応アルカンを反応器にリサイクルする反応システムでの使用も可能である。

実施例

以下に実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明は、その主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

尚、以下の実施例におけるプロパン転化率、アクリル酸選択率はそれぞれ次の通り定義される。

プロパン転化率（モル％）＝（供給したプロパンのモル数－未反応プロパンのモル数）／（供給したプロパンのモル数）×１００

アクリル酸選択率（モル％）＝（生成したアクリル酸のモル数）／（供給したプロパンのモル数－未反応プロパンのモル数）×１００

また、触媒の組成は原料化合物の仕込み比から計算した（但し、Kのみは発光分光分析による実測値）。

実施例 A 1

（触媒の調製）

蒸留水 30 ml にモリブデン酸アンモニウム 6.00 g を溶解した。この水溶液を 80℃ で攪拌しながら、この水溶液に硫酸アンチモン 0.85 g を添加した。さらに、オキシ硫酸バナジル 2.53 g、蔞酸チタンアンモニウム 0.22 g を加え、十分に攪拌した後、その水溶液をオートクレーブ（内容量 60 ml）に移し、175℃ で 24 時間水熱合成を行った。得られた生成物をろ過・水洗し、40℃ で一昼夜乾燥後、空気流通下 280℃ で 1 時間焼成した。引き続き窒素流通下で 600℃、2 時間焼成し、

M_{0.10} V_{0.3} Ti_{0.025} Sb_{0.1} の組成（酸素は除く、以下同様。）を有する本発明の触媒を得た。

（触媒評価試験）

固定床流通式反応装置を使用し、内径 12 mm のパイレックス管に十分に粉碎

した触媒 1.2 ml を炭化ケイ素粉末 (3.6 ml) で希釈充填し、プロパン、酸素、水蒸気、窒素からなる原料混合ガスをプロパン/酸素/水蒸気/窒素 = 3 / 4.5 / 2.1 / 1.8 (ml/min) の流速で流しながら、反応温度 320℃ で反応試験を行った。反応生成物はガスクロマトグラフィーで分析した。

(比表面積測定)

マイクロメリティックス製フローソープ II 2300 測定装置を用い、触媒約 0.3 g を不活性ガス中 200℃ で前処理した後、窒素/ヘリウム混合ガス流通下、窒素吸着により比表面積を測定した。

触媒評価試験結果及び比表面積測定結果を表 1 に記載した。

実施例 A 2

実施例 A 1 において、硫酸チタンアンモニウム 0.22 g を硫酸第一チタン 0.21 g に変更した以外は実施例 A 1 と同様にして $\text{Mo}_{1.0} \text{V}_{0.3} \text{Ti}_{0.025} \text{Sb}_{0.1}$ の組成を有する本発明の触媒を得た。

得られた触媒につき触媒評価試験、比表面積測定を実施例 A 1 と同様に行いその結果を表 1 に記載した。

実施例 A 3

実施例 A 1 において、硫酸チタンアンモニウム 0.22 g を硫酸第二チタン 0.28 g に変更した以外は実施例 A 1 と同様にして $\text{Mo}_{1.0} \text{V}_{0.3} \text{Ti}_{0.025} \text{Sb}_{0.1}$ の組成を有する本発明の触媒を得た。

得られた触媒につき触媒評価試験、比表面積測定を実施例 A 1 と同様に行いその結果を表 1 に記載した。

比較例 1

実施例 A 1 において、硫酸チタンアンモニウムを添加しない以外は実施例 A 1 と同様にして

$\text{Mo}_{1.0} \text{V}_{0.3} \text{Sb}_{0.1}$ の組成を有する比較用の触媒を得た。

得られた触媒につき触媒評価試験、比表面積測定を実施例 A 1 と同様に行いそ

の結果を表 1 に記載した。

実施例 A 4

実施例 A 1 において、ニオブ酸チタンアンモニウム添加後にニオブ酸 0.15 g を添加する以外は実施例 A 1 と同様にして $\text{Mo}_{1.0} \text{V}_{0.3} \text{Ti}_{0.025} \text{Sb}_{0.1} \text{Nb}_{0.025}$ の組成を有する本発明の触媒を得た。

得られた触媒につき触媒評価試験、比表面積測定を実施例 A 1 と同様に行いその結果を表 1 に記載した。

実施例 A 5

実施例 A 4 においてニオブ酸 0.15 g をタングステン酸 0.21 g に変更した以外は実施例 A 4 と同様にして $\text{Mo}_{1.0} \text{V}_{0.3} \text{Ti}_{0.025} \text{Sb}_{0.1} \text{W}_{0.025}$ の組成を有する本発明の触媒を得た。

得られた触媒につき触媒評価試験、比表面積測定を実施例 A 1 と同様に行いその結果を表 1 に記載した。

実施例 A 6

実施例 A 4 においてニオブ酸 0.15 g を硫酸ジルコニウム 0.29 g に変更した以外は実施例 A 4 と同様にして $\text{Mo}_{1.0} \text{V}_{0.3} \text{Ti}_{0.025} \text{Sb}_{0.1} \text{Zr}_{0.025}$ の組成を有する本発明の触媒を得た。

得られた触媒につき触媒評価試験、比表面積測定を実施例 A 1 と同様に行いその結果を表 1 に記載した。

表 1

実施例	反応温度 (°C)	プロパン転化率 (%)	アクリル酸選択率 (%)	触媒比表面積 (m ² /g)
実施例 A 1	320	36	34	18
実施例 A 2	320	29	34	19
実施例 A 3	320	27	35	16
比較例 1	320	11	28	6
実施例 A 4	320	47	25	17
実施例 A 5	320	33	31	18
実施例 A 6	320	29	29	13

実施例 A 7

蒸留水 30 ml にモリブデン酸アンモニウム 6.00 g を溶解した。この水溶液を室温で攪拌しながら、この水溶液に二酸化テルル 0.85 g を添加した。さらに、オキシ硫酸バナジル 4.21 g、蔞酸水素ニオブ 1.65 g、蔞酸チタンアンモニウム 0.22 g を加え、十分に攪拌した後、その水溶液をオートクレーブ（内容量 60 ml）に移し、175℃で24時間水熱合成を行った。得られた生成物をろ過・水洗し、40℃で一昼夜乾燥後、空気流通下 300℃で2時間焼成した。引き続き窒素流通下で600℃、2時間焼成し、

M o 1.0 V 0.5 T i 0.025 T e 0.17 N b 0.058 の組成を有する本発明の触媒を得た。

得られた触媒につき比表面積測定を実施例 A 1 と同様に行った結果、その比表面積は 3 m²/g であった。

また得られた触媒につき反応温度を 380℃とした以外は実施例 A 1 と同様に触媒評価試験を行った結果、プロパン転化率は 42%、アクリル選択率は 60% であった。

実施例 B 1

（触媒の調製）

蒸留水 30 ml にモリブデン酸アンモニウム 6.00 g を溶解した。この水溶

液を80℃で攪拌しながら、この水溶液に硫酸アンチモン0.85gを添加した。さらに、オキソ硫酸バナジル2.53g、蔞酸チタンアンモニウム0.22g、硝酸カリウム0.08gを加え、十分に攪拌した後、その水溶液をオートクレーブ（内容量60ml）に移し、175℃で24時間水熱合成を行った。得られた生成物をろ過・水洗し、40℃で一昼夜乾燥後、空気流通下280℃で1時間焼成した。引き続き窒素流通下で600℃、2時間焼成し、 $\text{Mo}_{1.0} \text{V}_{0.3} \text{Ti}_{0.025} \text{Sb}_{0.1} \text{K}_{0.016}$ の組成を有する本発明の触媒を得た。

（触媒評価試験）

反応温度を360℃に変えた以外は実施例A1と同様にして反応試験を行い、結果を表2に記載した。

実施例B2

実施例B1において硝酸カリウム0.08gを硝酸ルビジウム0.12gに変更した以外は実施例B1と同様にして $\text{Mo}_{1.0} \text{V}_{0.3} \text{Ti}_{0.025} \text{Sb}_{0.1} \text{Rb}_{0.015}$ の組成を有する本発明の触媒を得た。

得られた触媒につき触媒評価試験を実施例B1と同様に行い、その結果を表2に記載した。

実施例B3

実施例B1において硝酸カリウム0.08gを硝酸セシウム0.16gに変更した以外は実施例B1と同様にして $\text{Mo}_{1.0} \text{V}_{0.3} \text{Ti}_{0.025} \text{Sb}_{0.1} \text{Cs}_{0.015}$ の組成を有する本発明の触媒を得た。

得られた触媒につき触媒評価試験を実施例B1と同様に行い、その結果を表2に記載した。

実施例B4

実施例B1において硝酸カリウム0.08gを0.03gに変更した以外は実施例B1と同様にして $\text{Mo}_{1.0} \text{V}_{0.3} \text{Ti}_{0.025} \text{Sb}_{0.1} \text{K}_{0.010}$ の組成を有する本発明の触媒を得た。

得られた触媒につき触媒評価試験を実施例 B 1 と同様に行い、その結果を表 2 に記載した。

実施例 B 5

実施例 B 1 において硝酸カリウム 0.08 g を 0.16 g に変更した以外は実施例 B 1 と同様にして $\text{Mo}_{1.0} \text{V}_{0.3} \text{Ti}_{0.025} \text{Sb}_{0.1} \text{K}_{0.027}$ の組成を有する本発明の触媒を得た。

得られた触媒につき触媒評価試験を実施例 B 1 と同様に行い、その結果を表 2 に記載した。

実施例 B 6

実施例 B 1 において硝酸カリウム 0.08 g を 0.24 g に変更した以外は実施例 B 1 と同様にして $\text{Mo}_{1.0} \text{V}_{0.3} \text{Ti}_{0.025} \text{Sb}_{0.1} \text{K}_{0.050}$ の組成を有する本発明の触媒を得た。

得られた触媒につき触媒評価試験を実施例 B 1 と同様に行い、その結果を表 2 に記載した。

実施例 B 7

蒸留水 30 ml にモリブデン酸アンモニウム 6.00 g を溶解した。この水溶液を 80℃ で攪拌しながら、この水溶液に硫酸アンチモン 0.85 g を添加した。さらに、オキソ硫酸バナジル 2.53 g、蔞酸チタンアンモニウム 0.22 g、ニオブ酸 0.15 g、硝酸カリウム 0.16 g を加え、十分に攪拌した後、その水溶液をオートクレーブ（内容量 60 ml）に移し、175℃ で 24 時間水熱合成を行った。得られた生成物をろ過・水洗し、40℃ で一昼夜乾燥後、空気流通下 280℃ で 1 時間焼成した。引き続き窒素流通下 600℃ で 2 時間焼成し、 $\text{Mo}_{1.0} \text{V}_{0.3} \text{Ti}_{0.025} \text{Sb}_{0.1} \text{Nb}_{0.025} \text{K}_{0.046}$ の組成を有する本発明の触媒を得た。

得られた触媒につき触媒評価試験を実施例 B 1 と同様に行い、その結果を表 2 に記載した。

実施例 B 8

実施例 B 7 においてニオブ酸 0.15 g をタングステン酸 0.21 g に変更した以外は実施例 B 7 と同様にして $\text{Mo}_{1.0} \text{V}_{0.3} \text{Ti}_{0.025} \text{Sb}_{0.1} \text{W}_{0.025} \text{K}_{0.030}$ の組成を有する本発明の触媒を得た。

得られた触媒につき触媒評価試験を実施例 B 1 と同様に行い、その結果を表 2 に記載した。

実施例 B 9

実施例 B 7 においてニオブ酸 0.15 g を硫酸ジルコニウム 0.29 g に変更した以外は実施例 B 7 と同様にして $\text{Mo}_{1.0} \text{V}_{0.3} \text{Ti}_{0.025} \text{Sb}_{0.1} \text{Zr}_{0.025} \text{K}_{0.029}$ の組成を有する本発明の触媒を得た。

得られた触媒につき触媒評価試験を実施例 B 1 と同様に行い、その結果を表 2 に記載した。

実施例 B 10

蒸留水 30 ml にモリブデン酸アンモニウム 6.00 g を溶解した。この水溶液を 80℃ で攪拌しながら、この水溶液に硫酸アンチモン 0.85 g を添加した。さらに、オキシ硫酸バナジル 2.53 g、蔞酸チタンアンモニウム 0.22 g を加え、充分に攪拌した後、その水溶液をオートクレープ（内容量 60 ml）に移し、175℃ で 24 時間水熱合成を行った。水熱合成後の生成物は、ろ過・水洗を行い、40℃ で一昼夜乾燥後、280℃、1 時間空気流通下で焼成した。引き続き窒素流通下で 600℃、2 時間焼成した。そして、得られた複合金属酸化物を硝酸カリウム 1.18 g が含まれた水溶液 100 ml 中に分散した。この混合物を濾過、水洗し、続けて 40℃ で一昼夜乾燥し、 $\text{Mo}_{1.0} \text{V}_{0.3} \text{Ti}_{0.025} \text{Sb}_{0.1} \text{K}_{0.024}$ の組成を有する本発明の触媒を得た。

得られた触媒につき触媒評価試験を実施例 B 1 と同様に行い、その結果を表 2 に記載した。

表 2

実施例	反応温度 (℃)	プロパン転化率 (%)	アクリル酸選択率 (%)
実施例 B 1	3 6 0	3 6	4 8
実施例 B 2	3 6 0	2 7	4 9
実施例 B 3	3 6 0	1 4	3 7
実施例 B 4	3 6 0	3 7	3 9
実施例 B 5	3 6 0	3 0	5 9
実施例 B 6	3 6 0	2 2	5 6
実施例 B 7	3 6 0	3 8	5 1
実施例 B 8	3 6 0	1 2	4 9
実施例 B 9	3 6 0	2 4	4 9
実施例 B 1 0	3 6 0	3 9	4 9

産業上の利用可能性

本発明の触媒は、その高い活性のためアルカンから気相接触酸化反応による不飽和酸素含有化合物を製造するための触媒として極めて有用である。

請 求 の 範 囲

1. Mo、V、Ti及びSb又はTeを必須の活性成分元素とするアルカンから不飽和酸素含有化合物を製造するための触媒。

2. 請求の範囲第1項に記載の活性成分元素に加えて、更にLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca及びSrからなる群から選ばれた少なくとも1種類の元素を活性成分元素とする請求の範囲第1項に記載の触媒。

3. 下記一般式(1)



(式中XはSb及びTeからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を表し、YはNb、W及びZrからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を表す。a、b、c、d、eは各元素の原子比を表し、 $0 < a < 0.7$ 、 $0 < b < 0.3$ 、 $0 < c < 0.7$ 、 $0 \leq d < 0.3$ 、eは他の元素の酸化状態により定まる数である。)で表される請求の範囲第1項に記載の触媒。

4. 下記一般式(2)



(式(2)中X、Y、a、b、c、dおよびeは式(1)におけるのと同じ意味を表す。また、ZはLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca及びSrからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を表す。fはZの原子比を表し、 $0 < f < 0.1$ である。)

で表される請求の範囲第2項に記載の触媒。

5. 触媒を構成する元素(活性成分元素)を含有する原料化合物と水を混合し、スラリー液とする工程及び該スラリー液を加温及び加圧処理する工程を含むことを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載の触媒の製法。

6. 加温及び加圧処理して得られた生成物を、酸素ガスの存在下で行われる第一の焼成処理工程と不活性ガスの存在下で行われる第二の焼成処理工程を含む焼成処理に付することを特徴とする請求の範囲第5項に記載の製法。

7. 第一の焼成処理と第二の焼成処理における温度差が $150 \sim 400^\circ\text{C}$ である請求の範囲第6項に記載の触媒。

8. 第一の焼成処理の処理温度が $250 \sim 350^\circ\text{C}$ であり、第二の焼成処理の処

理温度が500～650℃である請求の範囲第5項に記載の製法。

9. プロパンからアクロレイン及び／又はアクリル酸を製造するための請求の範囲第1又は2項に記載の触媒。

10. Mo、V、Ti及びSb又はTeを必須の活性成分元素とし、針状結晶を有する複合酸化物触媒。

11. 請求の範囲第1項、第2項又は第3項に記載の触媒を使用することを特徴とするアルカンの気相接触酸化反応による不飽和酸素含有化合物の製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/11180

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J23/28, 23/30, 27/057, C07C45/35, 47/22, 51/215, 57/05

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J23/28, 23/30, 27/057, C07C45/35, 47/22, 51/215, 57/05

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E,X E,A	JP, 2002-88013, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 27 March, 2002 (27.03.02), (Family: none) Claims; Examples	1, 5, 9, 10, 11 2-4, 6-8
E,X E,A	JP, 2002-88012, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 27 March, 2002 (27.03.02), (Family: none) Claims; Examples	1, 5, 9, 10, 11 2-4, 6-8
X A	JP, 10-17523, A (Mitsubishi Chemical Corp.), 20 January, 1998 (20.01.98), (Family: none) Claims; Par. No. [0027]; Examples	10 1-9, 11
X A	JP, 10-195036, A (Mitsubishi Chemical Corp.), 28 July, 1998 (28.07.98), (Family: none) Claims; Par. No. [0001]	1, 2, 9, 11 3-8, 10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 April, 2002 (01.04.02)

Date of mailing of the international search report

09 April, 2002 (09.04.02)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/11180

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, 711745, A1 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 15 May, 1996 (15.05.96), & US 5739392 A & JP 8-206504 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J23/28, 23/30, 27/057, C07C45/35, 47/22, 51/215, 57/05

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J23/28, 23/30, 27/057, C07C45/35, 47/22, 51/215, 57/05

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX EA	JP 2002-88013 A (三菱レイヨン株式会社) 2002.03.27 (ファミリーなし) 請求の範囲、実施例	1, 5, 9, 10, 11 2-4, 6-8
EX EA	JP 2002-88012 A (三菱レイヨン株式会社) 2002.03.27 (ファミリーなし) 請求の範囲、実施例	1, 5, 9, 10, 11 2-4, 6-8
X A	JP 10-17523 A (三菱化学株式会社) 1998.01.20 (ファミリーなし) 請求の範囲、【0027】、実施例	10 1-9, 11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.04.02

国際調査報告の発送日

09.04.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

繁田 えい子

電話番号 03-3581-1101 内線 3416



C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 10-195036 A (三菱化学株式会社) 1998. 07. 28 (ファミリーなし) 請求の範囲、【0001】	1, 2, 9, 11 3-8, 10
A	EP 711745 A1 (株式会社日本触媒) 1996. 05. 15 & US 5739392 A & JP 8-206504 A	1-11